

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336186

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
G11B 5/73
// B29K 77:00

(21)Application number : 11-150940

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 31.05.1999

(72)Inventor : YAMASHITA SHINSUKE
SUEOKA MASANORI
TSUKUDA AKIMITSU(54) AROMATIC POLYAMIDE FILM, ITS PRODUCTION, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM
AND MAGNETIC TAPE BOTH USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aromatic polyamide film, where a layered silicate is uniformly dispersed in the film, excellent in high rigidity and heat resistance, and useful as a magnetic recording medium by including a specific layered silicate in an aromatic polyamide in a specific content.

SOLUTION: This film is prepared by including (A) a layered silicate (e.g. montmorillonite) having an average overlap number of layers of 20 and its standard deviation of 5 in (B) an aromatic polyamide in the amount of 0.01-50 wt.% based on the weight of the aromatic polyamide. The film is obtained by adding the ingredient A, where metal cations between layers are ion-exchanged with organic cations, to a solution where an aromatic diamine such as 2-chloroparaphenylenediamine is dissolved in an aprotic organic polar solvent such as N-methylpyrrolidone and by adding an aromatic diacid chloride such as 2-chloroterephthalic acid chloride in a divided state to form the polymerized ingredient B. The film has an elastic modulus of 13 GPa and an elongation at break of 5% in at least one direction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336186

(P2000-336186A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

C 0 8 J 5/18

C F G

C 0 8 J 5/18

C F G

4 F 0 7 1

G 1 1 B 5/73

G 1 1 B 5/704

5 D 0 0 6

// B 2 9 K 77:00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-150940

(22) 出願日 平成11年5月31日 (1999.5.31)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 山下 伸介

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 末岡 雅則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルムとその製造方法及びそれを用いた磁気記録媒体と磁気テープ

(57) 【要約】

【課題】 高剛性かつ耐熱性に優れる芳香族ポリアミドフィルムを提供する。

【解決手段】 層状珪酸塩を芳香族ポリアミドに対し0.01～50重量%含有し、かつ上記層状珪酸塩の層の重なる平均が20層以下、その標準偏差が5以下である芳香族ポリアミドフィルムとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】層状珪酸塩を芳香族ポリアミドに対し0.01～50重量%含有し、かつ上記層状珪酸塩の層の重なり平均が20層以下、その標準偏差が5以下である芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項2】少なくとも一方向において弾性率が13GPa以上であり、かつ伸度が5%以上である請求項1に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項3】少なくとも一面において表面粗さRaが $0.1\text{nm} \leq Ra \leq 10\text{nm}$ である請求項1または2に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項4】請求項1～3いずれか1項に記載の芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一面に磁性層を有する磁気記録媒体。

【請求項5】幅が2.3～13.0mm、ベースフィルムの厚みが6.5 μm 以下、長さが100m/巻以上、磁気記録媒体としての記録密度（非圧縮時）が8キロバイト/ mm^2 以上である請求項4に記載の磁気記録媒体からなる磁気テープ。

【請求項6】芳香族ポリアミドを重合する際に、層間の金属カチオンが有機カチオンでイオン交換されている層状珪酸塩を0.01～50重量%添加することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項7】非プロトン性有機極性溶媒に溶解した芳香族ジアミン溶液に、層状珪酸塩を添加した後、芳香族ジ酸クロリドを分割して添加することにより、芳香族ポリアミドを重合する請求項6に記載の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体として好適に用いることができる芳香族ポリアミドフィルムとその製造方法及びそれを用いた磁気記録媒体と磁気テープに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、デジタル記録技術の進歩、コンピュータの外部メモリへの展開等により、薄膜化、高密度記録化、高耐久性の磁気記録媒体に適したフィルムの要求がより強くなっている。

【0003】磁気テープに代表される磁気記録媒体の高容量化を実施するためにはベースフィルムの厚さを薄くして長尺化により全体としての記録容量を向上させる方法と今一つはトラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化などにより単位面積あたりの記録容量（記録密度）を向上させる方法があり、一般にはこれらを併用する方向にある。

【0004】前者の方法ではより高い剛性、後者では温度変化等に対する優れた寸法安定性がベースフィルムに求められている。その中で芳香族ポリアミドフィルム

は、従来、磁気記録媒体のベースフィルムに用いられてきたポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルムに比べ、剛性、耐熱性が高いため大容量の磁気記録媒体に適した素材として注目されている。

【0005】しかし、ハードディスクの急速な記録密度の向上に対応するためには磁気テープのさらなる大容量化が求められている。

【0006】一方、近年層状珪酸塩などの層状化合物を添加して樹脂組成物の剛性を高めようとする試みが行われている（特開昭62-74957号公報、特開昭63-230766号公報、特開平2-102261号公報等）。また、これらをフィルムに応用した例が、特開平2-105856号公報、特開平10-138332号公報、特開平10-279752号公報等に記載されており、いずれにおいても層状珪酸塩を添加することによって剛性、耐熱性、ガスバリア性の向上が見られている。

【0007】しかしこれら公報に開示されているポリアミドないしポリオレフィンフィルムは熔融製膜で製膜されるものであり、溶液製膜で製膜される芳香族ポリアミドでは以下の点で異なる。まず芳香族ポリアミドは溶媒に硫酸を用いたり、重合中に塩化水素が発生するなど厳しい条件下で重合が行われる。この様な塩化水素が発生する工程や塩化水素を中和する工程ではpHが大きく変動するために、層状珪酸塩を添加すると、層状珪酸塩の凝集が発生し、均一に分散しにくい。さらに製膜工程では溶媒を除去する際にポリマー濃度や粘度が大きく変動することから層状珪酸塩の凝集が発生しやすい。

【0008】したがって、これまで、より薄膜化が可能な芳香族ポリアミドフィルムに層状珪酸塩を均一に分散させることは困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、層状珪酸塩がフィルム中に均一に分散し、高剛性で耐熱性に優れた芳香族ポリアミドフィルムとその製造方法、該フィルムを用いた大容量の磁気記録媒体、磁気テープを提供することをその目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、層状珪酸塩を芳香族ポリアミドに対し0.01～50重量%含有し、かつ上記層状珪酸塩の層の重なり平均が20層以下、その標準偏差が5以下である芳香族ポリアミドフィルム、該芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一面に磁性層を有する磁気記録媒体、幅が2.3～13.0mm、ベースフィルムの厚みが6.5 μm 以下、長さが100m/巻以上、磁気記録媒体としての記録密度（非圧縮時）が8キロバイト/ mm^2 以上である上記磁気記録媒体からなる磁気テープによって達成される。

【0011】上記芳香族ポリアミドフィルムは、芳香族

ポリアミドを重合する際に、層間の金属カチオンが有機カチオンでイオン交換されている層状珪酸塩を0.01～50重量%添加することで製造することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において芳香族ポリアミド



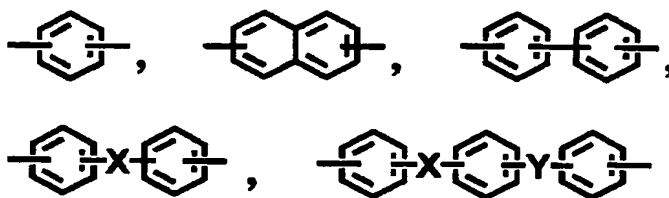
... (I)

【0014】

【化2】



... (II)



等が挙げられる。

【0016】X、Yは

—O—、—CH₂—、—CO—、—CO₂—、—S—、—SO₂—、—C(CH₃)₂—

等から選ばれる。さらに、これらの芳香環上の水素原子の一部が、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、メチル、エチル、プロピル等のアルキル基（特にメチル基）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基等の置換基で置換されているものが、吸湿率を低下させるために湿度変化による寸法変化が小さくなるため好ましい。また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているもよい。

【0017】本発明に好ましく用いられる芳香族ポリアミドは、上記の芳香環がパラ配向性を有しているものが、全芳香環の80%以上、より好ましくは90%以上をしめているものである。ここでいうパラ配向性とは、芳香核上主鎖を構成する2価の結合手が互いに同軸または平行にある状態を言う。このパラ配向性が80%未満の場合、フィルムの剛性および耐熱性が不十分となる場合がある。

【0018】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、上記したような芳香族ポリアミドに対し0.01～50重量%の層状珪酸塩を含有するものである。層状珪酸塩の含有量はフィルムの剛性と伸度のバランスの点から、好ましくは0.05～20重量%、より好ましくは0.5

とは、次の式(I)及び/または式(II)で表される繰り返し単位を有するものである。

【0013】

【化1】

ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃としては、例えば、

【0015】

【化3】

～12重量%である。層状珪酸塩の含有量が0.01重量%未満の場合は、目的とする高剛性・耐熱性が得られず、50重量%を超える場合は、得られるフィルムの伸度、透明性が低下し、フィルムの表面が粗れる。

【0019】また、フィルム中の層状珪酸塩は層の重なるの平均が20層以下、その標準偏差が5以下であり、フィルム中において分子レベルで均一に分散された状態にある。好ましくは層の重なるの平均は15層以下である。層の重なるの平均に特に下限はないが、通常3層以上とすることが剛性向上の効果が大きいことから好ましい。層の重なりが20層を超えるとフィルム表面が粗れる。またその標準偏差は好ましくは4以下である。標準偏差に特に下限はないが、通常層状珪酸塩の分散性から2以下となることはまれである。標準偏差が5を超えるとフィルムの表面が粗れる。

【0020】上記した層状珪酸塩を含有することにより、芳香族ポリアミドの分子鎖が層状珪酸塩の層間に取り込まれ、規則正しく配列するためにフィルムの剛性が向上する。

【0021】本発明で用いられる層状珪酸塩としてはモンモリロナイト、サポナイト、パイデライト、ノントロライト、ヘクトライト、ステブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物や、バーミキュライト粘土鉱物、ハロイサイト粘土鉱物、雲母族等がある。これらの層状珪酸塩は天然のものでも合成されたものでもかまわない。

【0022】なお本発明の芳香族ポリアミドフィルム

は、単層、多層いずれでもよい。

【0023】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、少なくとも一方向において弾性率が13GPa以上であり、かつ伸度が5%以上であることが好ましい。弾性率が13GPa未満の場合、磁気記録媒体としたときテープエッジダメージを生じたり、加工時やテープに成形され使用される際の巻き取り時の高張力、張力変動に対応することができないことがある。また、伸度が5%未満の場合、フィルムが脆くなり切れやすくなることがある。

【0024】本発明の芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一方向の弾性率は、フィルムの薄膜化に適しているという点で、より好ましくは15GPa以上、さらに好ましくは17GPa以上である。さらに、全ての方向の弾性率が13GPa以上であるとより好ましい。弾性率に特に上限はないが、通常は30GPa程度とすることが弾性率と伸度のバランスの点から好ましい。

【0025】さらに、本発明の芳香族ポリアミドフィルムの伸度は、テープに加工した際に適度な柔軟性を持つ点から、より好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上である。伸度には特に上限はないが通常は70%程度とすることが弾性率と伸度のバランスの点から好ましい。

【0026】本発明の芳香族ポリアミドフィルムの吸湿率は、0~5%、より好ましくは0~3%、さらに好ましくは0~2%であると湿度変化による寸法変化を抑制することができるので好ましい。

【0027】本発明の芳香族ポリアミドフィルムの250℃、10分間での熱収縮率は0~2.0%、より好ましくは0~1.5%であると、温度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保つことができる点で好ましい。

【0028】また、本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、少なくとも一面において表面粗さRaが0.1~10nmであると、磁気記録媒体とした時の電磁変換特性が良好となるので好ましい。Raが10nmを越えると、磁気記録媒体とした時の電磁変換特性が悪化する場合があり、Raが0.1nm未満の場合は、表面が平滑すぎて摩擦が大きくなりテープ加工時等のハンドリングが悪化することがある。

【0029】さらに本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、テープに加工した際の走行性を改善する目的で無機粒子や有機粒子を含有するのが好ましい。好ましい無機粒子としては、例えば、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、CaSO₄、BaSO₄、CaCO₃、カーボンブラック、ゼオライト、その他の金属微粉末等が挙げられる。また、好ましい有機粒子としては、例えば、架橋ポリビニルベンゼン、架橋アクリル、架橋ポリスチレン、ポリエステル粒子、ポリイミド粒子、ポリアミド粒子、フッ素樹脂粒子等の有機高分子からなる粒子等が挙げられ、

その他、表面に上記有機高分子で被覆等の処理を施した無機粒子等を用いることもできる。

【0030】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、プリンターリボン、音響振動板、太陽電池のベースフィルム等種々の用途に好ましく用いられるが、本発明の第2の発明である、少なくとも一面に磁性層を設けた磁気記録媒体として用いられると、高弾性率と耐熱性を兼ね備えた本発明の芳香族ポリアミドフィルムの効果が充分に発揮されるため、特に好ましい。

【0031】上記磁性層は、特に限定されないが、公知の強磁性金属薄膜層であればよい。強磁性金属材料としては、Co、Ni、Cr、Fe等の金属やこれらを主成分とする合金等を用いることができる。

【0032】磁気記録媒体の形態は、ディスク状、カード状、テープ状など特に限定されないが、磁気テープ、すなわち、上記芳香族ポリアミドフィルムからなるベースフィルムの厚みが6.5μm以下、幅が2.3~13.0mm、長さが100m/巻以上、磁気記録媒体としての記録密度（非圧縮時）が8キロバイト/mm²以上の長尺、高密度の磁気テープとしたときに本発明の特徴である高剛性と耐熱性をより活かすことができるので特に好ましい。なお、ここでいう記録密度（非圧縮時）は下式

記録密度 = 記録容量 / (テープ幅 × テープ長さ)
により算出される。

【0033】磁気テープに代表される磁気記録媒体には近年ますます小型化、高容量化の要請が高いが、高容量化を実施する上で以下のポイントがある。一つはベースフィルムの厚さを薄くして長尺化により全体としての記録容量を向上させる方法であり、今一つはトラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化などにより単位面積あたりの記録容量を向上させる方法であり、一般にはこれらを併用する方向にある。本発明の芳香族ポリアミドフィルムは高剛性であるためベースフィルムの薄膜化に有利であり、また耐熱性が高いため寸法安定性に優れており高記録密度化に適している。

【0034】ベースフィルムの厚みは、より好ましくは、5.0μm以下、さらに好ましくは4.0μm以下である。フィルムの厚みについて特に下限はないが、通常1.0μm以上とすることが、フィルムのハンドリング性の点から好ましい。また、磁気記録媒体としての記録密度（非圧縮時）はより好ましくは25キロバイト/mm²以上、さらに好ましくは34キロバイト/mm²以上である。記録密度に上限は特にないが、100キロバイト/mm²以下とすることがドロップアウトの影響を受けにくいことから好ましい。

【0035】また、本発明は磁気記録媒体として、民生用、プロ用、D-1、D-2、D-3等の放送局用デジタルビデオカセット用途、DDS-2、3、4、データ

8mm、Q I C等のデータストレージ用途に好適に用いることができるが、データ欠落等の信頼性が最も重視されるデータストレージ用途に最適に用いることができる。

【0036】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、例えば、芳香族ポリアミドを重合する際に、層間の金属カチオンが有機カチオンでイオン交換されている層状珪酸塩を0.01～50重量%添加することにより製造できる。なお層状珪酸塩の添加時期は、芳香族ポリアミドの重合前、重合中、重合後のいずれであってもよい。以下、上記製造方法について詳しく述べる。

【0037】まず芳香族ポリアミドであるが、芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンから得る場合には、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性有機極性溶媒中で溶液重合で合成される。

【0038】一般にこの様な重合は非プロトン性有機極性溶媒中に芳香族ジアミンを溶解した溶液に芳香族ジ酸クロリドを添加して行われるが、層状珪酸塩を重合前の芳香族ジアミンの溶液に添加する場合は、溶液のpHの急激な変化によって層状珪酸塩が凝集するのを抑制するために、芳香族ジ酸クロリドを分割して添加することが好ましい。

【0039】この時、低分子量物の生成を抑制するため、反応を阻害するような水、その他の物質の混入は避けるべきであり、効率的な攪拌手段をとることが好ましい。また、溶解助剤として塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウム等を添加してもよい。

【0040】単量体として芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンを用いると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には周期律表Ⅰ族かⅡ族のカチオンと水酸化物イオン、炭酸イオン等のアニオンからなる塩に代表される無機の中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の有機の中和剤が使用される。ただし層状珪酸塩の凝集を抑制するために、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム等の強塩基の使用はさけることが好ましい。

【0041】また、フィルムの湿度特性を改善する目的で、塩化ベンゾイル、無水フタル酸、酢酸クロリド、アニリン等を重合の完了した系に添加し、ポリマーの末端を封鎖してもよい。

【0042】さらにポリマーの固有粘度（ポリマー0.5gを硫酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値）は、0.5以上であることが好ましい。

【0043】製膜原液としては、中和後のポリマー溶液をそのまま用いても、一旦、ポリマーを単離後、有機溶媒に再溶解したものを用いてもよい。

【0044】また添加する層状珪酸塩は、層間の金属カ

チオンが有機アンモニウム塩などの有機カチオンでイオン交換されているものを用いる。層状珪酸塩の金属カチオンが有機カチオンでイオン交換されていることにより有機溶媒、芳香族ポリアミドへの親和性が向上し、分散しやすくなる。

【0045】本発明で、好ましく用いられる有機カチオンとしては、テトラアルキルアンモニウム塩等を挙げることができる。このテトラアルキルアンモニウム塩は、少なくとも1つのアルキル基の炭素数が4～30であることが好ましく、より好ましくは6～20である。炭素数が4未満であるとイオン交換による層間拡大効果が十分でなく、層状珪酸塩が均一に分散しにくくなる。また30より大きいと、有機カチオンが金属カチオンとイオン交換しにくくなる。

【0046】層間の金属カチオンを有機カチオンとイオン交換するためには、例えば層状珪酸塩を水あるいはケトンなどの有機溶媒で十分に溶媒和させた後、1～10等量の有機カチオンを加えて十分に攪拌する方法をとる。そのときにイオン交換を速やかに行わせるために加熱してもかまわない。以下このような処理を有機化処理、有機カチオンでイオン交換された層状珪酸塩を有機化層状珪酸塩と呼ぶ。

【0047】有機化層状珪酸塩は、フィルム中で均一な分散を達成するために、添加前に溶媒に分散させておくことが好ましい。溶媒に分散させないで用いると均一に分散させるのに困難を生じることがある。その際用いる溶媒は製膜原液と同じものが好ましいが、製膜性に特に悪影響を与えなければ他の溶媒を使用してもかまわない。この溶媒の条件を満たすならば、有機化処理を行った状態で有機化層状珪酸塩を単離せずにそのまま用いると、分散性を損なわずに使用でき、かつ工程が簡略化されるので好ましい。ただし、有機化処理で用いた溶媒が製膜性に悪影響をおよぼすものであったとき、あるいは重合前の溶液に添加する場合には、過剰の有機カチオンおよび金属イオンを十分に洗浄した後、真空乾燥等といった乾燥後、再度溶媒に分散させて用いることが好ましい。

【0048】このように分散された有機化層状珪酸塩は、重合前に添加しても、重合後のポリマー溶液に混合させても、単離した芳香族ポリアミドとともに再溶解しても、製膜直前にスティックミキサー等を利用して混合させてもよい。より均一に分散させるためには重合前にモノマーとともに添加するのが好ましい。この場合は上記したように溶液のpHの変化をできるだけ小さくすることが好ましい。

【0049】また、フィルムに粒子を添加する場合は、均一に分散させるため、添加前に好ましくは1Pa・s以下、より好ましくは0.1Pa・s以下の粘度の溶媒に分散させておくことが好ましい。粒子を予め溶媒に分散させずにそのまま製膜用のポリマー溶液に添加した場

合、平均粒径が大きくなり、また、粒径分布も大きくなることがあり、その結果フィルムの表面が粗れることがある。用いる溶媒としては製膜原液と同じものが好ましいが、製膜性に特に悪影響を与えなければ他の溶媒を使用してもかまわない。

【0050】分散方法としては、上記溶媒に粒子を入れ、攪拌式分散器、ボールミル、サンドミル、超音波分散器等で分散する。このように分散された粒子はポリマー溶液中へ添加混合されるが、重合前の溶媒中へ添加あるいはポリマー溶液の調製工程で添加してもよい。また、キャスト直前に添加してもよい。

【0051】なお、製膜原液中のポリマー濃度は2～40重量%程度が好ましい。

【0052】上記のように調製された製膜原液は、乾式法、乾湿式法、湿式法、半乾半湿式法等によりフィルム化が行なわれるが、表面形態を制御しやすい点で、乾湿式法が好ましく、以下、乾湿式法を例にとって説明する。

【0053】上記の原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ、薄膜を乾燥する。乾燥温度は、100～210℃が好ましく、層状珪酸塩の凝集をより制御できることから100～180℃がより好ましい。また、乾燥時間は、4～12分が好ましく、5～10分がより好ましい。次いで、乾式工程を終えたフィルムは支持体から剥離されて、湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒などが行なわれる。フィルムを支持体から剥離するときのポリマー濃度は30～60重量%であることが好ましく、40～50重量%であることがより好ましい。ポリマー濃度が30重量%未満の場合は、フィルムの自己支持性が不十分で破れやすくなることがあり、60重量%を超える場合は、延伸が十分に行えない場合がある。

【0054】またフィルムを支持体から剥離し、湿式工程に導入する間に、ゲルフィルムの状態でフィルムの長手方向に延伸されることが好ましい。延伸倍率は延伸限界（フィルムが破れるまで延伸したときの延伸倍率）の60～90%であることが好ましく、70～85%であるとより好ましい。長手方向の延伸倍率が60%未満では長手方向の弾性率が不十分なことがあり、90%を超えると伸度の低い脆いフィルムとなることがある。

【0055】このように長手方向に延伸を行ったゲルフィルムは、次に湿式工程に導入される。湿式工程を通さずにそのまま剥離したゲルフィルムに延伸および熱処理を行うと、表面が大きく荒れたり、カールが発生することがあるため好ましくない。

【0056】湿式工程を経たフィルムは水分を乾燥後、フィルムの幅方向に延伸が行われる。延伸温度は200～300℃であることが好ましく、240～280℃であることがより好ましい。延伸温度がこの範囲より低い

と延伸時にフィルムが破れやすく、高いと分子が配向しにくくなり弾性率が不十分なことがある。

【0057】幅方向の延伸倍率は長手方向の延伸倍率の70～300%であることが好ましい。幅方向の延伸倍率が長手方向の70%未満では幅方向の弾性率が不十分なことがあり、300%を超えると伸度の低い脆いフィルムとなったり、長手方向の弾性率が大きく低下することがある。

【0058】フィルムの延伸中あるいは延伸後に熱処理が行なわれるが、熱処理温度は200～300℃の範囲にあることが好ましい。より好ましくは、240～280℃である。熱処理温度が200℃未満の場合、フィルムの弾性率が低下することがあり、300℃を超えるとフィルムの結晶化が進みすぎて堅くてもろいフィルムとなる傾向がある。

【0059】また、延伸あるいは熱処理後のフィルムは徐冷することが有効であり、50℃/秒以下の速度で冷却することが好ましい。

【0060】なおフィルムが多層フィルムの場合、例えば2層であれば、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、それぞれに異なる層状珪酸塩や粒子を添加した後、積層することができ、さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法、例えば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

【0061】上記方法で得られた芳香族ポリアミドフィルムは、コア等に巻き上げていきフィルムロールとすることができる。コアの材質は特に限定されず、紙、プラスチック等公知のものを使用できる。また、外径が1インチ以上10インチ以下、特に2インチ以上8インチ以下のものが好ましく用いられる。コア長は150mm以上2000mm以下、特に500mm以上1500mm以下のものが好ましく用いられる。

【0062】上記方法により得られた芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一面に磁性層を形成することで磁気記録媒体を製造することができる。磁性層の形成手段としては、従来公知の方法が用いられ、例えば、上記した強磁性金属材料を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法や塗布法等により形成することができる。

【0063】磁性層の厚みは特に規定はないが通常2μm以下、更に好ましくは0.5μm以下とすることにより高出力の磁気記録媒体を得ることができる。

【0064】磁性層を形成後、ダイヤモンドライクコーティングの付与あるいは潤滑保護層の付与を施したり、または両者を併用することは磁気記録媒体の耐久性向上の点で好ましい。さらに、磁性層と反対側の面により走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0065】さらに本発明の磁気テープは、例えば、上

記磁気記録媒体を、幅2.3～13.0mmにスリットし、1巻当りの長さを100m以上とすることで製造できる。

【0066】

【実施例】本発明における物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法に従って行った。

【0067】(1) 層状珪酸塩の層の重なり平均とその標準偏差

フィルムから切削した超薄切片を透過型電子顕微鏡(日立製H-7100FA型)を用いて加速電圧100kV、10万倍以上で観察した。その中で任意に20個の層状珪酸塩を選び、層の重なり平均、標準偏差を算出した。

【0068】(2) 弾性率、伸度

ロボットテンシロンRTA(オリエンテック社製)を用いて20℃、相対湿度60%において測定した。試験片は10mm幅で50mm長さ、引っ張り速度は300mm/分である。ただし、試験を開始してから加重が0.1kgfを通過した点を伸びの原点とした。

【0069】(3) 熱収縮率

フィルムを10mm幅で140mm長さに切り取り、両端から20mmの位置に印を付け無加重で10分間、250℃のオープン中で加熱し下記の計算式

$$\text{熱収縮率}(\%) = (L_0 - L) / L_0$$

L_0 : 処理前の長さ(mm)

L : 処理後の長さ(mm)

により算出した。

【0070】(4) 表面粗さRa

Digital Instruments社製原子間力顕微鏡NanoScopeIIIを用いて、以下の条件でガラス版またはベルトに接触しない表面について3ヶ所測定し、平均値を求めた。

カンチレバー : シリコン単結晶

走査モード : タッピングモード

走査範囲 : 30μm×30μm

走査速度 : 0.5Hz

測定環境 : 25℃、相対湿度65%。

【0071】(5) 電磁変換特性

厚さ4.5μmのフィルムに、真空蒸着法により製膜時の金属ベルトと接しない側の表面に磁性層を形成させ、幅6.35mm、長さ150mにスリットし、カセットに組み込んだ後、記録密度が10キロバイト/mm²になるよう最適記録電流で記録した。このテープの100回繰り返して走行後の再生出力を市販のDVCテープを標準とし以下の基準で評価した。

◎ : 標準テープとの差が+1.0dB以上

○ : 標準テープとの差が+0.5dB以上+1.0dB未満

△ : 標準テープとの差が-0.5dB以上+0.5dB未満

× : 標準テープとの差が-0.5dB未満

なお評価が△以上であれば、実用上問題ないものとする。

【0072】(6) エッジダメージ

上記のようにカセットを作成し、REC→REW→PLAY→REWを100回繰り返したときのテープエッジダメージを目視により評価した。

○ : ダメージなし

△ : ダメージわずかであり、実用上問題なし

× : ダメージかなりあり。

【0073】以下に実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでないことは言うまでもない。

【0074】参考例

脱水したN-メチルピロリドン(以下NMPとする)に、90mol%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと10mol%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、あらかじめ乾燥したNMPに分散させた粒径45μmのコロイダルシリカをポリマーに対し、0.5重量%になるように添加した。これに98.5mol%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌により重合後、炭酸リチウムで中和を行い、ポリマー濃度が11重量%の芳香族ポリアミドの溶液を得た。

【0075】この溶液を押し出し機で口金に供給し、表面が鏡面状のステンレス製ベルトに流延した。この流延されたポリマー溶液を最初160℃、次いで180℃の熱風でそれぞれ1分間ずつ加熱して溶媒を蒸発させ、剥離後、フィルムの長手方向に1.15倍延伸を行った。次に、水槽内へフィルムを2分間通して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行った。この後テンター内で、温度280℃、風速5m/秒の熱風下に、フィルムの幅方向に1.45倍延伸と熱処理を行った。こうして総厚み4.4μmの芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムの物性は表1に示した。

【0076】実施例1

モンモリロナイト(クニミネ工業(株)製クニピアF)4gを200mlの水に分散させ、これにn-ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(以下C12TMAと表す)2.5gを加え、室温で1時間攪拌した。これを水で充分洗浄しながらメンブレンフィルターを用いて吸引濾過し、100℃で24時間真空乾燥し、有機アンモニウム塩でイオン交換したモンモリロナイト(以下有機化モンモリロナイトという)を得た。

【0077】この有機化モンモリロナイトを、参考例で作成したのと同様の芳香族ポリアミド溶液に、芳香族ポリアミドに対し3重量%となるよう添加し、十分に攪拌した。

【0078】この溶液を押し出し機で口金に供給し、表面が鏡面状のステンレス製ベルトに流延した。この流延されたポリマー溶液を最初160℃、次いで180℃の

熱風でそれぞれ1分間ずつ加熱して溶媒を蒸発させ、剥離後、フィルムの長手方向に1.15倍延伸を行った。次に、水槽内へフィルムを2分間通して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行った。この後 tenter 内で、温度280℃、風速5m/秒の熱風下に、フィルムの幅方向に1.45倍延伸と熱処理を行った。こうして総厚み4.4μmの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0079】得られたフィルムの評価を表1に示した。弾性率が参考例（層状珪酸塩未添加）に比べて向上し、エッジダメージが改善された。また熱収縮率にも改善が見られた。

【0080】実施例2

実施例1と同様に作成したのと同様の有機化モンモリロナイトをNMPに1重量%となるように分散させた後、参考例で作成したのと同様の芳香族ポリアミド溶液に有機化モンモリロナイトが芳香族ポリアミドに対し3重量%になるように添加し、十分に攪拌した。

【0081】このポリマー溶液で実施例1と同様にフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表1に示した。弾性率、熱収縮率ともに実施例1に比べて向上した。

【0082】実施例3

脱水したNMPに、90モル%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと10モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解させ、これに実施例1で作成したのと同様の有機化モンモリロナイトを得られる芳香族ポリアミドに対し3重量%になるよう分散させた。これに98.5モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを三分割して添加し、2時間攪拌により重合後、炭酸リチウムで中和を行い、ポリマー濃度が11重量%の芳香族ポリアミドの溶液を得た。

【0083】このポリマー溶液を用いて実施例1と同様にフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表1に示した。弾性率が実施例2に比べて向上した。

【0084】実施例4

2-クロルテレフタル酸クロリドを系内の温度が30℃以上にならないように滴下した他は、実施例3と同様にしてフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表1に示した。弾性率、熱収縮率は実施例3に比べ更に向上した。また電磁変換特性に優れ、磁気テープのベースフィルムとして好適なフィルムといえる。

【0085】実施例5

有機化モンモリロナイトを得られる芳香族ポリアミドに対し15重量%分散させた他は、実施例4と同様にしてフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表1に示した。実施例4に比べ弾性率が向上している。

【0086】実施例6

有機化処理に用いる有機カチオンにステアリルトリメチルアンモニウムクロリド（以下C18TMAと表す）を用いた他は、実施例4と同様にしてフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表1に示した。電磁変換特性に優れ、磁気テープのベースフィルムとして好適なフィルムといえる。

【0087】比較例1

有機化処理されていないモンモリロナイトを用いる他は、実施例1と同様にしてフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表2に示した。参考例（層状化合物未添加）と比較して弾性率、熱収縮率の向上は見られず、伸度が低下した。また、表面が粗れ、電磁変換特性が不良であった。

【0088】比較例2

有機化処理されていないモンモリロナイトを用いる他は、実施例2と同様にしてフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表2に示した。弾性率は参考例に比べ向上が見られず、伸度、電磁変換特性が不良であった。

【0089】比較例3

有機化モンモリロナイトを得られる芳香族ポリアミドに対し0.005重量%分散させた他は、実施例4と同様にしてフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表2に示した。伸度が低下したほかは参考例で得られたフィルムと同等の物性であり、エッジダメージの改善効果は見られなかった。

【0090】比較例4

有機化モンモリロナイトを得られる芳香族ポリアミドに対し60重量%分散させた他は、実施例4と同様にしてフィルムを作成し、物性を評価した。結果を表2に示した。参考例に比べ弾性率、エッジダメージは向上したが、伸度、電磁変換特性が不良であった。

【0091】

【表1】

表1

		参考例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
有機カチオン		—	C12TMA	C12TMA	C12TMA	C12TMA	C12TMA	C18TMA
層状	重量%	—	3	3	3	3	15	3
珪酸	様態	—	乾燥粉末	分散液	分散液	分散液	分散液	分散液
塩	添加時期	—	重合後	重合後	重合前	重合前	重合前	重合前
酸クロライドの 添加方法		滴下	—	—	3分割	滴下	滴下	滴下
層の重 なり	平均	—	15.3	12.6	9.4	5.8	7.9	6.5
	標準偏差	—	4.7	4.4	4.0	2.5	3.3	3.6
弾性率 (GPa)	MD	9.8	10.9	11.7	12.1	13.2	13.5	12.9
	TD	15.7	17.5	18.7	19.4	21.1	21.6	20.7
伸度 (%)	MD	40.6	17.3	17.9	19.9	22.3	10.6	21.2
	TD	35.2	15.4	16.5	16.4	19.5	7.4	18.6
熱収縮率 (%)	MD	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4
	TD	1.0	0.7	0.6	0.6	0.4	0.7	0.7
Ra (nm)		5	12	9	7	5	7	5
電磁変換特性		Δ	Δ	○	○	●	○	●
エッジダメージ		×	○	○	○	○	○	○

【0092】

【表2】

表2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
有機カチオン		—	—	C12TMA	C12TMA
層状	重量%	3	3	0.005	60
珪酸	様態	乾燥粉末	分散液	分散液	分散液
塩	添加時期	重合後	重合後	重合前	重合前
酸クロライドの 添加方法		—	—	滴下	滴下
層の重 なり	平均	35.3	27.5	7.2	24.1
	標準偏差	10.6	9.6	3.2	8.4
弾性率 (GPa)	MD	9.7	9.6	9.8	15.9
	TD	15.6	15.8	15.7	24.2
伸度 (%)	MD	3.7	4.3	28.6	1.3
	TD	2.2	3.1	22.4	0.4
熱収縮率 (%)	MD	0.5	0.5	0.5	0.3
	TD	1.0	0.9	0.9	0.8
Ra (nm)		18	15	7	14
電磁変換特性		×	×	Δ	×
エッジダメージ		×	×	×	○

【0093】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、高剛性かつ耐熱性に優れたものであり、大容量の磁気記録媒体のベースフィルムとして特に有用である。また、上記芳香族ポリアミドフィルムをベースフィルムとする磁気記録媒体、磁気テープは、大容量で、電磁変換特性に優れたものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA48 AB26 AF14 AF20 AF45
 AF54 AF61 AH14 BA02 BA03
 BC01 BC08 BC12 BC16
 5D006 CB01 CB06 CB07 DA00 FA00
 FA04